

## Синтез и кристаллическая структура нониптицена и его производных

Зырянов Г.В.,<sup>\*а,б,в</sup> Слепухин П.А.,<sup>бв</sup> Ковалев И.С.,<sup>а,в</sup> Чупахин О.Н.<sup>а,б,в</sup>

<sup>а</sup> Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Мира, 19, 3754501; E-mail: gvzyryanov@gmail.com

<sup>б</sup> Институт органического синтеза им И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург,

ул. С. Ковалевской, 22, 3741189. E-mail: chupakhin@ios.uran.ru

<sup>в</sup> ООО «Сфера», Екатеринбург, Краснолесья, 20, 3754501. E-mail: slepukhin@ios.uran.ru

Нониптицен и его аннелированные производные **1** были синтезированы посредством взаимодействия генерированных *in situ* ариновых интермедиатов с фураном и антраценом. Кристаллическая структура нониптицена **1a** установлена данными РСА. Данные соединения являются перспективными объектами для супрамолекулярной химии и химии материалов.

### Введение

Известно применение производных иптицена в сенсорных устройствах,<sup>1</sup> светоизлучающих диодах<sup>2</sup> и солнечных батареях<sup>3</sup>. В то время как методы синтеза 1,4-замещенных иптиценов представлены достаточно широко,<sup>4</sup> лишь единичными примерами описаны эффективные синтезы так называемых «супериптиценов» – нониптиценов и их аннелированных аналогов.<sup>4,5</sup>

Нами предложен эффективный метод синтеза нониптицена и его анелированных производных.

### Результаты и обсуждение

Так, ступенчатое *in situ* генерирование ариновых интермедиатов при взаимодействии 2,3,6,7,12,13-гексабромотрифенилена с сильными основаниями с последующем взаимодействии с с фураном и антраценом приводит к нониптиценам **1** с хорошими конечными выходами.

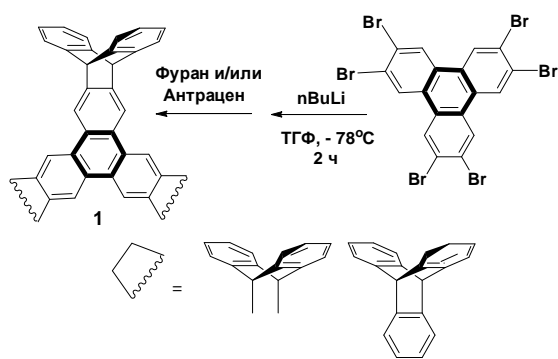


Схема 1. Получение нониптиценов

Структура полученного нониптицена **1a** была доказана методом РСА. Так при кристаллизации из 1,4-диоксана молекулы нониптицена образуют тубулярные блоки (Рис. 1), соединенные посредством водородных связей между ароматическими кольцами. Три молекулы растворителя (1,4-диоксан), инкапсулированы внутри полости иптицена и по-видимому, оказывает дополнительный стабилизирующий эффект.

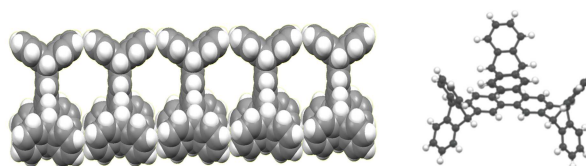


Рисунок 1. Кристаллическая структура нониптицена **1a**

При облучении УФ-светом иптицены **1** демонстрируют интенсивную флуоресцентную эмиссию в областях 350-400 нм, в зависимости от структуры центрального фрагмента.

Предварительные эксперименты показывают высокую эффективность полученных соединений в качестве селективных сенсоров для электрондефицитных молекул.

Таким образом, нами был предложен эффективный способ получения флуоресцентных нониптиценов и их аннелированных аналогов. Данные соединения являются перспективными объектами для использования в химии материалов и супрамолекулярной химии.

### Экспериментальная часть

**Получение нониптицена 1:** В круглодонной колбе на 500 мл под слоем сухого аргона к суспензии 0.70 г (1.0 ммоль) 2,3,6,7,10,11-гексабromo-трифенилена и 17.8 г (10.0 ммоль) антрацена в 300 мл сухого ТГФ при температуре -78 °С по каплям добавляют 1.5 М раствор n-BuLi (3 мл, 4.5 ммоль) в гексане в течение 2 часов. Полученную суспензию затем перемешивают 12 часов при комнатной температуре, после чего добавляют 40 мл метанола, избыток антрацена отфильтровывают, маточный раствор упаривают досуха при пониженном давлении. Хроматографирование на силикагеле с использованием гексана в качестве элюента приводит к продукту реакции с выходом 70 %. Аналогичным образом получают другие аннелированные производные нониптицена.

Работа выполнена при поддержке программы  
«Старт-2011» и гранта Ведущие Научные Школы  
НШ-65261.2010.3

**Библиографический список**

- 1 Swager T. // *Acc. Chem. Res.* **2008**. 41 (9). p.1181.
- 2 US Patent 20040048099. Organic light-emitting device using ipitycene derivatives / Chen, J. P., Okamura, Y. Заявлено 08/29/2002; опубл. 03/11/2004.
- 3 Jonter J., Pullman B. .Eds *Prospective in Photosynthesis*. Kluwer Academic Publishers, **1990**. pp. 347-360.
- 4 Hart, H. // *Pure Appl. Chem.* **1993**. 65. p. 27.
- 5 Shahlai, K., Hart, H. // *J. Am. Chem. Soc.* **1990**. 112. p. 3687.